

Document (1)

CATIONIC ELECTRODEPOSITION COATING COMPOSITION, METHOD FOR FORMING FILM AND COATED PRODUCT HAVING FILM

Patent number: JP2002265882
Publication date: 2002-09-18
Inventor: KAWANAMI TOSHITAKA; SAKAMOTO HIROYUKI
Applicant: NIPPON PAINT CO LTD
Classification:
- international: C09D201/02; C09D5/44; C09D163/04; C25D13/00;
C25D13/06
- european:
Application number: JP20010074112 20010315
Priority number(s): JP20010074112 20010315

Report a data error here

Abstract of JP2002265882

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new cationic electrodeposition coating composition using a resin composition having sulfonium groups and propargyl groups and carrying out film curing by photopolymerization after the coating, to provide a method for forming the film and to thereby realize low-temperature curing and short- time curing. **SOLUTION:** This cationic electrodeposition coating composition is characterized as comprising the resin composition having the sulfonium groups and propargyl groups and a photopolymerization initiator.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-265882

(P2002-265882A)

(43) 公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	7-7111 (参考)
C 0 9 D 201/02		C 0 9 D 201/02	4 J 0 3 8
5/44		5/44	A
163/04		163/04	
C 2 6 D 13/00	3 0 7	C 2 6 D 13/00	3 0 7 D
13/06		13/06	E
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-74112(P2001-74112)

(22) 出願日 平成13年3月15日 (2001.3.15)

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 川俣 俊孝

大阪府堺区川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(72) 発明者 坂本 裕之

大阪府堺区川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(74) 代理人 100085586

弁理士 安富 康男 (外2名)

Fターム(参考) 4J038 DB071 GA01 GA13 KA04
PA04 PA17

(54) 【発明の名称】 カチオン電着塗料組成物、塗膜形成方法及び塗膜を有する被塗装物

(57) 【要約】

【課題】 塗膜形成性樹脂としてスルホニウム基とプロ
バルギル基とを持つ樹脂組成物を用い、カチオン電着塗
装の後、光重合により塗膜硬化を行わしめる新規のカチ
オン電着塗料組成物及び塗膜形成方法を提供し、これに
より低温硬化、短時間硬化を実現することを目的とす
る。

【解決手段】 スルホニウム基とプロバルギル基とを持
つ樹脂組成物、及び、光重合開始剤を含むことを特徴と
するカチオン電着塗料組成物。

(2)

特開2002-265882

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スルホニウム基とプロバルギル基とを持つ樹脂組成物、及び、光重合開始剤を含むことを特徴とするカチオン電着塗料組成物。

【請求項2】 光重合開始剤は、カチオン電着塗料組成物中の樹脂固形分重量に対して0.2～8重量%である請求項1記載のカチオン電着塗料組成物。

【請求項3】 スルホニウム基とプロバルギル基とを持つ樹脂組成物は、カチオン電着塗料組成物中の樹脂固形分100g当り、スルホニウム基を5～400mmol及びプロバルギル基を10～495mmol含有し、スルホニウム基及びプロバルギル基の合計含有量が500mmol以下である請求項1又は2記載のカチオン電着塗料組成物。

【請求項4】 スルホニウム基とプロバルギル基とを持つ樹脂組成物は、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂又はノボラッククレゾール型エポキシ樹脂を骨格とする樹脂からなるものであって、数平均分子量として700～5000を有するものであり、前記樹脂組成物の固形分100g当り、スルホニウム基を5～250mmol及びプロバルギル基を20～395mmol含有し、スルホニウム基及びプロバルギル基の合計含有量が400mmol以下である請求項1、2又は3記載のカチオン電着塗料組成物。

【請求項5】 被塗装物に請求項1、2、3又は4記載のカチオン電着塗料組成物を電着塗装し、得られる被膜に紫外線を照射する工程を含むことを特徴とする塗膜形成方法。

【請求項6】 更に、得られる被膜を加熱する工程を含む請求項5記載の塗膜形成方法。

【請求項7】 紫外線照射を行う時間の全部又は一部は、同時に加熱を行うものである請求項6記載の塗膜形成方法。

【請求項8】 請求項5、6又は7記載の塗膜形成方法によって得られる塗膜を有することを特徴とする被塗装物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カチオン電着塗料組成物、これを用いる塗膜形成方法及びそれによって得られる塗膜を有する被塗装物に関し、更に詳しくは、紫外線による硬化が可能なカチオン電着塗料組成物、これを用いる塗膜形成方法及びそれによって得られる塗膜を有する被塗装物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車等の塗装工程は、一般的には、リン酸塩等により予め化成処理が施された被塗装物に、カチオン電着塗料による下塗り塗装をした後、中塗り塗料、次いで上塗り塗料が塗装され、得られる塗膜を加熱硬化させることからなる。

2

【0003】このうち、下塗り塗装として行われるカチオン電着塗装は、防食、防錆等を主目的として行われるものであり、特開2000-38525号公報には、スルホニウム基とプロバルギル基とを持つ樹脂組成物を含有するカチオン電着塗料が開示されている。このスルホニウム基とプロバルギル基とを持つ樹脂組成物を含有するカチオン電着塗料は、硬化性及びつきまわり性に優れている。

【0004】一方、従来、自動車の車体や部品類に適用される電着塗装方法には、形状が複雑であるため、光が均一に当たらず、通常、光硬化は用いられない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、塗膜形成性樹脂としてスルホニウム基とプロバルギル基とを持つ樹脂組成物を用い、カチオン電着塗装の後、光重合により塗膜硬化を行わしめる新規のカチオン電着塗料組成物及び塗膜形成方法を提供し、これにより低温硬化、短時間硬化を実現することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、スルホニウム基とプロバルギル基とを持つ樹脂組成物を含有するカチオン電着塗料組成物に光重合開始剤を含ませることにより、カチオン電着塗装により得られる電着被膜に紫外線照射等の光照射を行う場合において、電着被膜に含まれるスルホニウム基が光照射を受けてラジカルを発生し、このラジカルが電着被膜によって発生したアレン結合に作用して重合を行わしめることにより、電着被膜の硬化が進むことを見出し、本発明を完成した。

【0007】即ち、本発明は、スルホニウム基とプロバルギル基とを持つ樹脂組成物、及び、光重合開始剤を含むことを特徴とするカチオン電着塗料組成物である。上記光重合開始剤は、上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂固形分重量に対して0.2～8重量%であることが好ましい。上記スルホニウム基とプロバルギル基とを持つ樹脂組成物は、上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂固形分100g当り、スルホニウム基を5～400mmol及びプロバルギル基を10～495mmol含有し、スルホニウム基及びプロバルギル基の合計含有量が500mmol以下であることが好ましい。上記スルホニウム基とプロバルギル基とを持つ樹脂組成物は、また、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂又はノボラッククレゾール型エポキシ樹脂を骨格とする樹脂からなるものであって、数平均分子量として700～5000を有するものであり、上記樹脂組成物の固形分100g当り、スルホニウム基を5～250mmol及びプロバルギル基を20～395mmol含有し、スルホニウム基及びプロバルギル基の合計含有量が400mmol以下であることが好ましい。

【0008】本発明は、また、被塗装物に上記カチオン電着塗料組成物を電着塗装し、得られる被膜に紫外線を

(3)

特開2002-265882

3

4

照射する工程を含むことを特徴とするカチオン電着塗装方法である。上記カチオン電着塗装方法は、更に、得られる被膜を加熱する工程を含むものであることが好ましく、上記紫外線照射を行う時間の全部又は一部は、同時に加熱を行うものであることがより好ましい。本発明は、更に、上記カチオン電着塗装方法によって得られる被膜を有することを特徴とする被塗装物である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】カチオン電着塗料組成物

本発明のカチオン電着塗料組成物は、光重合開始剤を含むものである。上記光重合開始剤としては特に限定されず、例えば、ベンゾイン、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(ミヒラズゲトン)等のベンゾフェノン類；キサントン、チオキサントン等のキサントン類；2-フェニル-2-ヒドロキシアセトフェノン、 α , α -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、2, 2-ジメチル-2-フェニルアセトフェノン(ベンジルジメチルケタール)等のアセトフェノン類；その他、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4, 4'-ジアジドステルベンゼン-2, 2'-ジスルホン酸、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(α -エトキシカルボニル)オキシム等を挙げることができる。なかでも、ベンジルジメチルケタールが好ましい。これらは、1種又は2種以上を用いることができる。上記光重合開始剤は、公知の方法によって調製することができ、例えば、市販品を用いることもできる。

【0010】上記光重合開始剤は、本発明のカチオン電着塗料組成物中の樹脂固形分重量に対して0.2～8重量%であることが好ましい。0.2重量%未満であると、光重合が不充分となることがあり、8重量%を超えると、硬化の程度にむらを生じやすく、塗膜物性に劣る場合がある。好ましくは、1～5重量%である。

【0011】本発明のカチオン電着塗料組成物は、更に、スルホニウム基とプロパルギル基を持つ樹脂組成物を含むものである。このような樹脂組成物を含むことにより、本発明のカチオン電着塗料組成物は、カチオン電着塗装において優れたつきまわり性が得られ、特に、得られる未硬化の電着塗膜の上に中塗り塗料を塗装した後、得られる両未硬化塗膜を同時に加熱する複層塗膜形成方法にも好適に用いることができる。

【0012】上記樹脂組成物を構成する樹脂は、一分子中にスルホニウム基及びプロパルギル基の両者を持っていてもよいが、必ずしもその必要はなく、例えば、一分子中にスルホニウム基又はプロパルギル基の何れか一方

だけを持っていてもよい。この後者の場合には、樹脂組成物全体として、これら2種の硬化性官能基の全てを持っている。すなわち、上記樹脂組成物は、スルホニウム基及びプロパルギル基を持つ樹脂からなるか、スルホニウム基だけを持つ樹脂及びプロパルギル基だけを持つ樹脂の混合物からなるか、又は、これらすべての混合物からなるものであってもよい。本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物は、上述の意味においてスルホニウム基及びプロパルギル基を持つ。

【0013】上記スルホニウム基は、上記樹脂組成物の水和官能基である。スルホニウム基は、電着塗装過程で一定以上の電圧又は電流を与えられると、電極上で電解還元反応をうけてイオン性基が消失し、不可逆的に不導体化することができる。本発明のカチオン電着塗料組成物は、このことにより高度のつきまわり性を発揮することができるものと考えられる。

【0014】本発明のカチオン電着塗料組成物が使用される電着塗装過程においては、電極反応が引き起こされ、生じた水酸化物イオンをスルホニウム基が保持することにより電解発生塩基が電着被膜中に発生するものと考えられる。この電解発生塩基は、電着被膜中に存在する加熱による反応性の低いプロパルギル基を、加熱による反応性の高いアレン結合に変換することができる。

【0015】本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物の骨格となる樹脂としては、特に限定されるものではないが、エポキシ樹脂が好適に用いられる。エポキシ樹脂としては、1分子中に少なくとも2つ以上のエポキシ基を有するものが好適に用いられ、具体的には、例えば、エビビスエポキシ樹脂、これをジオール、ジカルボン酸、ジアミン等により鎖延長したもの；エポキシ化ポリブタジエン；ノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂；ノボラッククレゾール型ポリエポキシ樹脂；ポリグリシジルアクリレート；脂肪族ポリオール又はポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル；多塩基性カルボン酸のポリグリシジルエステル等のポリエポキシ樹脂を挙げることができる。これらのうち、硬化性を高めるための多官能基化が容易であるので、ノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型ポリエポキシ樹脂、ポリグリシジルアクリレートが好ましい。なお、上記エポキシ樹脂の一部は、モノエポキシ樹脂であってもかまわない。

【0016】本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物は、上記エポキシ樹脂を骨格とする樹脂からなり、数平均分子量は、500～20000である。数平均分子量が500未満であると、カチオン電着塗装の塗装効率が悪くなり、20000を超えると被塗物表面で良好な被膜を形成することができない。上記数平均分子量は樹脂骨格に依りてより好ましい分子量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂又はノボラッククレゾール型エポキシ樹脂を骨格とす

(4)

特開2002-265882

6

る場合には、700～5000であることがより好ましい。

【0017】本発明のカチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物におけるスルホニウム基の含有量は、後述するスルホニウム基及びプロパルギル基の含有量の条件を満たした上で、上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂固形分100gあたり5～400mmolである。5mmol/100g未満であると、十分なつきまわり性や硬化性を発揮することができず、また、水和性、浴安定性が悪くなる。400mmol/100gを超えると、被塗物表面への被膜の析出が悪くなる。上記スルホニウム基の含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、上記樹脂組成物がノボラックフェノール型エポキシ樹脂又はノボラッククレゾール型エポキシ樹脂を骨格とする樹脂からなる場合には、本発明のカチオン電着塗料組成物中の樹脂固形分100gあたり5～250mmolであることがより好ましく、10～150mmolが更に好ましい。

【0018】本発明のカチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物におけるプロパルギル基は、上記カチオン電着塗料において、硬化官能基として作用するのみならず、理由は不明であるが、スルホニウム基と併存することにより、上記カチオン電着塗料組成物のつきまわり性を一層向上させることができる。

【0019】本発明のカチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物におけるプロパルギル基の含有量は、後述するスルホニウム基及びプロパルギル基の含有量の条件を満たした上で、上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂固形分100gあたり10～495mmolである。10mmol/100g未満であると、十分なつきまわり性や硬化性を発揮することができず、495mmol/100gを超えると、カチオン電着塗料として使用した場合の水和安定性に悪影響を及ぼすおそれがある。上記プロパルギル基の含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、上記樹脂組成物がノボラックフェノール型エポキシ樹脂又はノボラッククレゾール型エポキシ樹脂を骨格とする樹脂からなる場合には、本発明のカチオン電着塗料組成物中の樹脂固形分100gあたり20～395mmolであることがより好ましい。

【0020】また、本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物中のスルホニウム基及びプロパルギル基の合計含有量は、上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂固形分100gあたり500mmol以下である。500mmolを超えると、樹脂が実際には得られなかったり、目的とする性能が得られないことがある。上記樹脂組成物中のスルホニウム基及びプロパルギル基の合計含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹

脂の場合には、400mmol以下であることがより好ましい。

【0021】本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物中のプロパルギル基の一部は、アセチリド化されていてもよい。アセチリドは、塩類の金属アセチレン化物である。上記樹脂組成物中のアセチリド化されるプロパルギル基の含有量は、樹脂組成物固形分100gあたり0.1～40mmolであることが好ましい。0.1mmol未満であると、アセチリド化による効果が十分発揮されず、40mmolを超えると、アセチリド化が困難である。この含有量は、使用する金属に応じてより好ましい範囲を設定することが可能である。

【0022】上記アセチリド化されたプロパルギル基に含まれる金属としては、触媒作用を発揮する金属であれば特に限定されず、例えば、銅、銀、バリウム等の遷移金属を挙げることができる。これらのうち、環境適合性を考慮するならば、銅、銀が好ましく、入手容易性から、銅がより好ましい。銅を使用する場合、上記樹脂組成物中のアセチリド化されるプロパルギル基の含有量は、本発明のカチオン電着塗料組成物中の樹脂固形分100gあたり0.1～20mmolであることがより好ましい。

【0023】本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物中のプロパルギル基の一部をアセチリド化することにより、硬化触媒を樹脂中に導入することができる。このようにすれば、一般に、有機溶媒や水に溶解又は分散しにくい有機遷移金属錯体を使用する必要がなく、遷移金属であっても容易にアセチリド化して導入可能であるので、難溶性の遷移金属化合物であっても自由に塗料組成物に使用可能である。また、遷移金属有機酸塩を使用する場合のように、有機酸塩がアニオンとして電着浴中に存在することを回避でき、更に、金属イオンが例外ろ過によって除去されることはなく、浴管理やカチオン電着塗料の設計が容易となる。

【0024】本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物には、所望により、炭素-炭素二重結合を含有させてもよい。上記炭素-炭素二重結合は、反応性が高いので硬化性を一層向上させることができる。

【0025】上記炭素-炭素二重結合の含有量は、後述するプロパルギル基及び炭素-炭素二重結合の含有量の条件を満たした上で、本発明のカチオン電着塗料組成物中の樹脂固形分100gあたり10～485mmolが好ましい。10mmol/100g未満であると、添加により十分な硬化性を発揮することができず、485mmol/100gを超えると、カチオン電着塗料として使用した場合の水和安定性に悪影響を及ぼすおそれがある。上記炭素-炭素二重結合の含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、上記樹脂組成物がノボラックフェノール型エポキシ樹脂又はノボラッククレゾール型エポキシ樹脂を骨

(5)

特開2002-265882

7

8

格とする樹脂からなる場合には、20～375mmolであることがより好ましい。

【0026】本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物が上記炭素-炭素二重結合を含有する場合、上記プロパルギル基及び炭素-炭素二重結合の合計含有量は、本発明のカチオン電着塗料組成物中の樹脂固形分100gあたり80～450mmolの範囲内であることが好ましい。80mmol未満であると硬化性が不十分となるおそれがあり、450mmolを超えるとスルホニウム基の含有量が少なくなり、つきまわり性が不十分となるおそれがある。上記プロパルギル基及び炭素-炭素二重結合の合計含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、上記カチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物がノボラックフェノール型エポキシ樹脂又はノボラッククレゾール型エポキシ樹脂を骨格とする樹脂からなる場合には、100～395mmolであることがより好ましい。

【0027】本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物が上記炭素-炭素二重結合を含有する場合、上記スルホニウム基、プロパルギル基及び炭素-炭素二重結合の合計含有量は、上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂固形分100gあたり500mmol以下であることが好ましい。500mmolを超えると、樹脂が実用には得られなかったり、目的とする性能が得られないことがある。上記スルホニウム基、プロパルギル基及び炭素-炭素二重結合の合計含有量は、用いられる樹脂骨格に応じて、より好ましい含有量を設定可能であり、例えば、上記樹脂組成物がノボラックフェノール型エポキシ樹脂又はノボラッククレゾール型エポキシ樹脂を骨格とする樹脂からなる場合には、400mmol以下であることがより好ましい。

【0028】本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物は、例えば、一分子中に少なくとも2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂に、エポキシ基と反応する官能基及びプロパルギル基を有する化合物(A)を反応させて、プロパルギル基を持つエポキシ樹脂組成物を得る工程(i)、及び、工程(i)で得られたプロパルギル基を持つエポキシ樹脂組成物中の残存エポキシ基に、スルフィド/酸混合物を反応させて、スルホニウム基を導入する工程(ii)により好適に製造することができる。

【0029】本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物に、必要に応じて炭素-炭素二重結合を持たせる場合には、上記工程(i)において、エポキシ基と反応する官能基及び炭素-炭素二重結合を有する化合物(B)を、上記化合物(A)と併用すればよい。

【0030】本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物が有するプロパルギル基の一部をアセチリド化する場合、上記工程(i)で得られたプロパルギ

ル基を持つエポキシ樹脂組成物に、例えば銅、銀又はバリウム等の遷移金属の錯体又は塩等の金属化合物を反応させて、上記エポキシ樹脂組成物中の一部のプロパルギル基をアセチリド化する工程を施すことができる。上記本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物は、特開2000-189891号公報等に記載の製造方法に従って得ることができる。

【0031】本発明のカチオン電着塗料組成物においては、上述のようにスルホニウム基とプロパルギル基を持つ樹脂組成物が含まれており、上記樹脂組成物自体が硬化性を有するので、硬化剤の使用は必ずしも必要ない。しかし、硬化性を更に向上させるために使用してもよい。このような硬化剤としては、例えば、プロパルギル基及び炭素-炭素二重結合のうち少なくとも1種を複数個有する化合物、例えば、ノボラックフェノール等のポリエポキシドやペンタエリスリットテトラグリシジルエーテル等に、プロパルギルアルコール等のプロパルギル基を有する化合物やアクリル酸等の炭素-炭素二重結合を有する化合物を付加反応させて得た化合物等を挙げることができる。

【0032】本発明のカチオン電着塗料組成物には、硬化触媒を必ずしも使用する必要はない。しかし、硬化反応条件により、更に硬化性を向上させる必要がある場合には、必要に応じて、通常用いられる遷移金属化合物等を適宜添加してもよい。このような化合物としては特に限定されず、例えば、ニッケル、コバルト、マンガン、パラジウム、ロジウム等の遷移金属に対して、シクロペンタジエンやアセチルアセトン等の配位子や酢酸等のカルボン酸等が結合したもの等を挙げることができる。上記硬化触媒の配合量は、上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂固形分重量に対して、0.1～20重量%であることが好ましい。

【0033】本発明のカチオン電着塗料組成物には、アミンを配合することができる。上記アミンの配合により、電着過程における電解還元によるスルホニウム基のスルフィドへの変換率が增大する。上記アミンとしては特に限定されず、例えば、1級～3級の単官能及び多官能の脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族アミン等のアミン化合物を挙げることができる。これらのうち、水溶性又は水分散性のものが好ましく、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリブチルアミン等の炭素数2～8のアルキルアミン；モノエタノールアミン、ジメタノールアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、ピリジン、ピラジン、ピペリジン、イミダゾリン、イミダゾール等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、水分散安定性が優れているので、モノエタノールアミン、ジエ

9

タノールアミン、ジメチルエタノールアミン等のヒドロキシアミンが好ましい。

【0034】上記アミンは、直接、本発明のカチオン電着塗料組成物中に配合することができる。従来の中和型アミン系のカチオン電着塗料では、遊離のアミンを添加すると、樹脂中の中和酸を奪うことになり、電着溶液の安定性が著しく悪化するが、本発明においては、このような安定性の阻害が生じることはない。

【0035】上記アミンの配合量は、本発明のカチオン電着塗料組成物中の樹脂固形分100gあたり、0.3 10 ~25 meqが好ましい。0.3 meq/100g未満であると、つきまわり性に対して十分な効果を得ることができず、25 meq/100gを超えると、添加量に応じた効果を得ることができず不経済である。より好ましくは、1~15 meq/100gである。

【0036】本発明のカチオン電着塗料組成物は、更に、必要に応じて、通常のカチオン電着塗料に用いられるその他の成分を含んでもよい。上記その他の成分としては特に限定されず、例えば、顔料、防錆剤、顔料分散樹脂、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の 20 塗料用添加剤等を挙げることができる。

【0037】上記顔料としては特に限定されず、例えば、二酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラ等の着色顔料；塩基性けい酸鉛、リンモリブデン酸アルミニウム等の防錆顔料；カオリン、クレー、タルク等の体質顔料等の一般にカチオン電着塗料に使用されるものを挙げることができる。上記防錆剤としては、具体的には、亜リン酸カルシウム、亜リン酸亜鉛カルシウム、カルシウム担持シリカ、カルシウム担持ゼオライト等を挙げることができる。上記顔料と防錆剤との合計配合量は、本 30 発明のカチオン電着塗料組成物中の固形分として0~50重量%であることが好ましい。

【0038】上記顔料分散樹脂は、上記顔料をカチオン電着塗料中に安定して分散させるために用いられる。顔料分散樹脂としては、特に限定されるものではなく、一般に使用されている顔料分散樹脂を使用することができる。また、樹脂中にスルホニウム基と不飽和結合とを含有する顔料分散樹脂を使用してもよい。このようなスルホニウム基と不飽和結合とを含有する顔料分散樹脂は、 40 例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂とハーフブロック化イソシアネートとを反応させて得られる疎水性エポキシ樹脂に、スルフィド化合物を反応させるか、又は、上記樹脂に、塩基酸及び水酸基含有二塩基酸の存在下でスルフィド化合物を反応させる方法等により得ることができる。上記非電金属防錆剤についても上記顔料分散樹脂によってカチオン電着塗料中に安定して分散させることができる。

【0039】本発明のカチオン電着塗料組成物は、これに含まれる上記樹脂組成物に、必要に応じて、上述の各成分を混合し、水に溶解又は分散すること等により得る 50

(6)

特開2002-285882

10

ことができる。上述の光重合開始剤は、上記カチオン電着塗料組成物を調製するに先立って上記樹脂組成物に分散させることにより配合してもよいし、上述の顔料分散樹脂に加えてペースト化した後、得られるペーストを上記塗料組成物の製造時又は製造後に添加することにより、配合してもよい。上記カチオン電着塗料組成物は、これに含まれる樹脂組成物中のプロパルギル基、炭素-炭素二重結合及びスルホニウム基の含有量が上述の範囲を逸脱しないように調整することが好ましい。カチオン電着塗装に用いる際には、上記カチオン電着塗料組成物は、不揮発分が10~30%の溶液となるように調整されることが好ましい。

【0040】塗膜形成方法

本発明の塗膜形成方法は、被塗装物に上述のカチオン電着塗料組成物を電着塗装し、得られる被膜に光照射を行う工程を含むものである。本発明の塗膜形成方法は、更に、電着塗装により得られる被膜を加熱する工程を含むものであってもよい。本発明の塗膜形成方法に用いられる被塗装物としては、特に限定されるものではなく、カチオン電着することにより変質しないものであれば特に限定されず、加熱する場合には、更に、加熱により変質しないものであることが好ましい。このような被塗装物としては、例えば、鉄板、銅板、アルミニウム等の平板、成型物及びそれらを表面処理したもの等を挙げることができる。

【0041】上記電着塗装は、被塗装物を陰極とし、陽極との間に、通常、50~450Vの電圧を印加して行う。印加電圧が50V未満であると電着が不十分となり、450Vを超えると、消費電力が大きくなり、不経済である。上述のカチオン電着塗料組成物を使用して上記範囲内で電圧を印加すると、電着過程における急激な膜厚の上昇を生じることなく、被塗物全体に均一な被膜を形成することができる。上記電圧を印加する場合の上記カチオン電着塗料組成物の溶液温度は、通常、10~45℃が好ましい。

【0042】上記電着塗装は、上記カチオン電着塗料組成物に被塗装物を浸漬する過程、上記被塗装物を陰極として陽極との間に電圧を印加し、被膜を析出させる過程、析出させた上記被膜に、電圧を更に印加することにより、上記被膜の単位体積あたりの電気抵抗値を増加させる過程、から構成されることが好ましい。上記電圧印加時間は、電着条件によって異なるが、一般には、2~4分とすることができる。このようにして得られるカチオン電着未硬化被膜は、電着過程の終了後、そのまま又は水洗した後、セッティングされる。

【0043】上記電着未硬化被膜は、次いで、光照射により重合を開始し、硬化される。上記光照射としては、硬化性、汎用性の点から、紫外線照射が好ましい。照射量は、一般的に多いほど硬化は進むが、200~500 0 mJ・cm⁻²が好ましい。200 mJ・cm⁻²未満で

11

あると、硬化不十分となる場合があり、 $5000 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ を超えると、照射量の割りに硬化度が高まらず、不経済となる場合がある。より好ましくは、 $300 \sim 3000 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ である。

【0044】上記照射量は、一般的に次式により表される。

$$[\text{照射量} (\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2})] = [\text{照射強度} (\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})] \times [\text{照射時間} (\text{s})]$$

従って、上記照射量は、照射強度と照射時間を適宜選択することにより決定することができ、例えば、照射強度 $30 \sim 1200 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ で $0.2 \sim 30$ 分間照射する場合が挙げられる。

【0045】上記光照射の方法としては特に限定されず、例えば、従来公知の方法を用いることができる。上記光照射が紫外線照射である場合には、照射強度、照射時間等の硬化条件に応じ、例えば高圧水銀灯、ケミカルランプ等を適宜選択することができる。例えば、高圧水銀灯を用いる場合には、通常、ピーク波長が $200 \sim 450 \text{ nm}$ であり、照射強度が $200 \sim 1000 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ であるので、照射時間は $0.2 \sim 10$ 分間が好ましく、また、ケミカルランプを用いる場合には、通常、照射強度が $1.0 \sim 20 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ であるので、照射時間は $1 \sim 30$ 分間が好ましい。

【0046】上記電着塗装により得られる電着未硬化被膜には、上記光照射のみならず、加熱する工程を施してもよい。加熱条件としては、例えば、 $130 \sim 240^\circ\text{C}$ に設定された乾燥炉に、得られた被塗装物を投入し、 $5 \sim 80$ 分間加熱することが挙げられる。本発明においては、カチオン電着塗料組成物に光重合開始剤が含まれており、光重合による硬化が行われるので、従来の電着被膜の加熱硬化よりも低温、短時間で硬化させることができ、例えば、好ましくは $130 \sim 210^\circ\text{C}$ で $10 \sim 45$ 分間加熱することで足り、より好ましくは $130 \sim 180^\circ\text{C}$ で $10 \sim 30$ 分間加熱することで足りる。

【0047】本発明の塗膜形成方法において被膜を加熱する場合には、上記加熱温度は上述のカチオン電着塗料組成物の硬化温度より $1 \sim 15^\circ\text{C}$ 高い温度に設定することが好ましく、上記カチオン電着塗料組成物の硬化温度は $130 \sim 220^\circ\text{C}$ に設定されていることが好ましい。硬化温度が 130°C より低温である場合は、得られる塗膜の平滑性が低下する恐れがある。硬化温度が 220°C より高温である場合は、得られる塗膜の物性が低下したり、それに上塗り塗料等を塗装する場合に得られる多層塗膜の外観が低下するおそれがある。上記硬化温度の設定は、硬化官能基、硬化剤及び被塗物の種類や量等の調整といった当業者に公知の方法で行うことができる。

【0048】本発明における硬化温度とは、 2.5 分間の加熱でゲル分率 85% の塗膜を得るための温度のことをいう。上記ゲル分率の測定は、試験塗板をアセトンに浸漬し 5 時間通流させた時の、試験前後における試験塗板

(7)

特開 2002-285882

12

の重量差から算出する方法により行われる。

【0049】本発明の塗膜形成方法において上記電着未硬化被膜を加熱する場合には、上記加熱は上述の電着未硬化被膜の光照射と別々に行ってもよい。この場合には、本発明においては上述の光重合開始剤を用いるので、これを効果的に機能させるため、上記光照射を行った後に上記加熱を行うことが好ましい。

【0050】本発明の塗膜形成方法は、上記電着未硬化被膜に対し、上記加熱と上記光照射とを同時に行う工程を含むことが好ましい。上記加熱と上記光照射とを同時に行う工程が含まれる場合には、上記光照射を行う時間の全部又は一部において同時に上記加熱を行うことができ、例えば、上記加熱と上記光照射とを同時に行う工程の他に、上記加熱のみを行う工程、及び/又は、上記光照射のみを行う工程を含むものであってもよいが、硬化性の点から、上記光照射を行う時間の全部において同時に上記加熱を行うことが好ましい。上記光照射を行う時間の調整は、例えば、上述のように光照射の強度を適宜調整することによって行うことができる。

【0051】本発明のカチオン電着塗装方法においては、カチオン電着塗装により得られる電着被膜の上に、必要に応じ、下地隠蔽性や耐チップング性を付与するため中塗り塗料を塗布してもよく、更に、着色、外観向上等のため上塗り塗料を重ね塗りしてもよい。本発明において上記電着被膜は、少なくとも光照射による硬化を行わしめるものであるので、中塗り塗料の塗布前に硬化させることが好ましい。

【0052】本発明のカチオン電着塗料組成物は、スルホニウム基とプロパルギル基とを持つ樹脂組成物を含むものであるので、つきまわり性に優れた電着塗膜が得られる。本発明のカチオン電着塗料組成物は、また、上述の光重合開始剤を含むものである。電着塗装により得られる未硬化電着被膜に対して光照射を行うと、スルホニウム基によりラジカルが発生し、上記ラジカルがプロパルギル基及び場合により含まれる不飽和二重結合に作用して重合反応が進行するので、従来の自動車車体・部品用電着塗料にはなかった光重合による被膜硬化が実現される。これにより、従来の加熱硬化に比べて低温かつ短時間での硬化が可能となり、省エネルギー化、短時間化によるコスト削減のみならず、得られる硬化被膜の耐候性向上のほか、光重合硬化系、低耐熱性基材、低温硬化を採用し得る等の電着塗装・硬化条件の選択幅の拡大等の有利な効果が得られる。上記硬化は、光照射と加熱とを同時に行うことにより、更に向上し、硬化の低温化や短時間化を一層図ることができる。従って、本発明のカチオン電着塗料組成物、上記カチオン電着塗料組成物を用いる塗膜形成方法及び上記塗膜形成方法により得られる被膜を有する被塗装物は、特に自動車の車体や部品等の電着塗装に好適に用いられる。

【0053】

13

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

製造例1 スルホニウム基とプロパルギル基を持つエポキシ樹脂組成物の製造

エポキシ当量200、4の α -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポトートYDCN-701、東都化成社製）100、0gにプロパルギルアルコール30、6g、ジメチルベンジルアミン0、3gを、攪拌機、温度計、窒素導入管及び還流冷却管を備えたフラスコに加え、125℃に昇温し、3時間反応させ、エポキシ当量1600のプロパルギル基を有する樹脂を得た。更にこの反応物109、0gを攪拌機、温度計、窒素導入管及び還流冷却管を備えたフラスコに取り分け、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2,3-プロパンジオール9、9g、氷酢酸3、9g、脱イオン水6、4gを入れ、75℃に昇温し、8時間反応させた。残存酸価が5よりも小さいことを確認し、更に脱イオン水28、9gを加え、目的の樹脂溶液を得た。固形分濃度は、70、0重量％であり、数平均分子量は3100であった。

【0054】実施例1

（カチオン電着塗料組成物の製造）製造例1で得られた樹脂溶液に脱イオン水を徐々に加えてディスパーで充分に攪拌しながら、一旦固形分濃度が50％の水性塗料液を調製した。これに、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール（イルガキュアー IR#651、チバガイギー社製）を樹脂固形分重量に対して3重量％、及び、純水を添加し、固形分濃度が15％のカチオン電着塗料組成物を得た。このカチオン電着塗料組成物の硬化温度を測定したところ、180℃であった。

【0055】（カチオン電着塗装方法）得られたカチオン電着塗料組成物をステンレス容器に移して電着浴と

(8)

特開2002-265882

14

*し、ここに被塗装物として、リン酸亜鉛処理した冷間圧延鋼板（JIS G3141 SPCC-SD、日本ペイント社製のリン酸亜鉛処理剤サーフダインSD-5000で処理）が陰極となるようにして、乾燥膜厚15 μ mとなるように電着塗装を行った。電着塗装後、ステンレス容器内の電着浴から引き上げた被塗装物を液面上に上げた状態のまま、30秒間自然乾燥させた後水洗し、高圧水銀灯（ピーク波長365nm、照射強度500mJ \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$ 、オーク社製）を用いて紫外線照射を1分間行った後、150℃、160℃、170℃、180℃、190℃及び200℃の何れかの温度で25分間加熱することにより、塗板を作成した。

【0056】（硬化性の評価）このようにして作成した塗装板をソックスレー抽出器に入れ、アセトン/メタノール=1/1の混合液を用いて還流条件下6時間抽出し、硬化塗装膜のゲル分率を次式に従い算出した。

$$\text{ゲル分率 (\%)} = \frac{\text{抽出後重量 (g)}}{\text{抽出前重量 (g)}} \times 100$$

結果を表1に示した。

20 【0057】実施例2

紫外線照射をケミカルランプ（JE-A2、照射強度5、6mW、日本電子精機社製）を用いて25分間行い、これと同時に加熱を25分間行うことのほかは、実施例1と同様にして塗板を作成し、評価した。尚、実施例1と紫外線照射量は同じである。結果を表1に示す。

参考例

紫外線照射を行うことなく、加熱を25分間行うことのほかは、実施例1と同様にして塗板を作成し、評価した。結果を表1に示す。

30 【0058】

【表1】

	硬化方法	加熱温度によるゲル分率(%)					
		150℃	160℃	170℃	180℃	190℃	200℃
実施例1	UVと加熱とを別々	98	96	98	98	99	99
実施例2	UVと加熱とを同時	97	99	99	99	99	99
参考例	加熱のみ	89	91	95	98	98	99

【0059】表1から、紫外線照射を行わない参考例では、ゲル分率が低いので、硬化性に劣るが、紫外線照射を加熱と別に行う実施例1では、硬化性が向上し、紫外線照射を加熱と同時に進行実施例2では、硬化性は更に優れることが判った。

【0060】

【発明の効果】本発明のカチオン電着塗料組成物は、上述の構成よりなることから、カチオン電着塗装の後、光重合により塗膜硬化を行わしめることができ、低温硬

化、短時間硬化が実現される。本発明の塗膜形成方法は、光照射を行うので低温硬化が可能となり、また、加熱を併用してもよく、加熱は光照射と同時に進行することにより硬化性が向上し、低温硬化、短時間硬化が一層促進される。従って、本発明のカチオン電着塗料組成物、塗膜形成方法及び上記方法により得られる被膜を有する被塗装物は、自動車の車体や部品類等の塗装に好適に用いられる。